【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】平成25年3月7日(2013.3.7)

【公開番号】特開2011-165403(P2011-165403A)
【公開日】平成23年8月25日(2011.8.25)
【年通号数】公開・登録公報2011-034
【出願番号】特願2010-24584(P2010-24584)
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｍ　4/134　(2010.01)
Ｈ０１Ｍ　4/36　(2006.01)
Ｈ０１Ｍ　10/052　(2010.01)
Ｈ０１Ｍ　10/0566　(2010.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｍ　4/02　１０５
Ｈ０１Ｍ　4/36　Ｅ
Ｈ０１Ｍ　10/00　１０２
Ｈ０１Ｍ　10/00　１１１

【手続補正書】
【提出日】平成25年1月23日(2013.1.23)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２１】
この負極集電体１０１の表面の十点平均粗さＲｚは、例えば１．５μｍ以上６．５μｍ以下の範囲内であるのが好ましい。負極集電体１０１と負極活物質層１０２との間の密着性がより高くなるからである。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２２】
図２は、負極活物質層１０２の詳細な断面構成を表すものである。図２に示したように、負極活物質層１０２は負極活物質繊維４を複数含んでいる。複数の負極活物質繊維４は負極集電体１０１の表面に沿って面内方向に並んでおり、それぞれ例えばＳ字形状を繰り返すように蛇行しながら負極活物質層１０２の厚さ方向に延在している。負極活物質繊維４は、さらに、負極活物質層１０２の厚さ方向において、他の領域よりも高い酸素含有率を有する層状の高濃度酸素含有領域３（以下、単に酸素含有領域３という。）を含んでいる。詳細には、負極活物質繊維４は、例えば互いに異なる方向（図２では反対向きの例を示す）に湾曲する一対の湾曲部４Ａ，４Ｂが、酸素含有領域３において連結されることによりＳ字形状となっている。すなわち、負極活物質層１０２は、湾曲部４Ａを含む層状の第１の領域１と、酸素含有領域３と、湾曲部４Ｂを含む層状の第２の領域２と、酸素含有領域３とが順に繰り返し積層された多層構造を有している。なお、この多層構造における第１の領域１および第２の領域２の積層数は、図２に示したものに限定されるものではなく、適宜選択可能なものである。また、図２では、負極活物質繊維４が、負極集電体１０１と接する位置から負極活物質層１０２の最上面に至るまで連続した紐状の組織を構成す

る場合を例示しているが、本実施の形態はこれに限定されるものではない。負極活物質繊維４は、負極活物質層１０２の厚さ方向において途中で途切れていてもよい。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３０】
この負極活物質層１０２は、例えば、塗布法、気相法、液相法、溶射法、焼成法あるいはそれらの２種以上の方法を用いて形成されている。特に、気相法を用いて負極活物質層１０２が形成されており、その負極活物質層１０２が負極集電体１０１との界面の少なくとも一部において合金化しているのが好ましい。具体的には、両者の界面において、負極集電体１０１の構成元素が負極活物質層１０２に拡散していてもよいし、負極活物質層１０２の構成元素が負極集電体１０１に拡散していてもよいし、両者の構成元素が互いに拡散しあっていてもよい。充放電時の膨張および収縮に起因して負極活物質層１０２が破損しにくくなると共に、負極集電体１０１と負極活物質層１０２との間において電子伝導性が向上するからである。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４９】
また、負極活物質繊維４の形状は、蒸発源３０Ａ，３０Ｂから蒸発した蒸着物質３２Ａ，３２Ｂの負極集電体１０１への入射角度を主に調整することにより、適宜変化させることができる。その入射角度は、例えばキャンロール４０Ａ，４０Ｂの外周面のうちの部分４１Ａ，４１Ｂに対応する位置（以下、蒸着位置という。）での負極集電体１０１の曲率半径のほか、仕切板１８に設けられた開口１８Ａ，１８Ｂの大きさや、キャンロール４０Ａ，４０Ｂ、開口１８Ａ，１８Ｂおよび蒸発源３０Ａ，３０Ｂの相対位置によって調整される。蒸着位置での負極集電体１０１の曲率半径は、例えばキャンロール４０Ａ，４０Ｂの曲率半径、あるいはキャンロール４０Ａ，４０Ｂに対するガイドローラー１１～１５の相対位置などを変更すればよい。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１２９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１２９】
次に、負極１６２を作製した。具体的には、電解銅箔からなる負極集電体１６２Ａ（厚さ＝１０μｍ，十点平均粗さＲｚ＝４．０μｍ）を準備したのち、図３に示した蒸着装置を用い、電子ビーム蒸着法によって負極集電体１６２Ａの両面に負極活物質としての珪素を複数回に亘って堆積させることにより、第１の領域１および第２の領域２の合計が２０層となるように各々積層された負極活物質粒子６（図５参照）を複数形成し、負極活物質層１６２Ｂを得た。この際、蒸着処理槽２０の内部に間欠的に酸素ガスを導入しながら、所定の速度で走行する負極集電体１６２Ａの表面に負極活物質を蒸着させ、厚さ４μｍの負極活物質層１６２Ｂを形成した。このときの実質的な成膜レートは１～１００ｎｍ／秒となった。蒸発源としては、純度９９．９％の単結晶珪素を用いた。ここでは、負極集電体１０１の表面に対して斜めの方向に蒸着物質３２Ａ，３２Ｂを入射し、第１の領域１を作製する際には負極集電体１０１を順方向（巻き取りローラー７から巻き取りローラー８へ進行する方向）に走行させ、第２の領域２を作製する際には逆方向（巻き取りローラー

８から巻き取りローラー７へ進行する方向）に走行させた。また、蒸着位置での負極集電体１０１の曲率半径を変更することにより、負極活物質繊維４の曲率半径を調整した。負極活物質層１６２Ｂを形成したのち、負極集電体１６２Ａの一端に、ニッケル製の負極リード１６５を溶接して取り付けた。

【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０１４６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０１４６】

これらの実験例２－１～２－６についても、上記と同様にしてサイクル特性（放電容量維持率）、負極活物質中の酸素含有率（原子％）および負極活物質繊維４の最小曲率半径を測定した。それらの結果について表２に示す。